



TITLE:

反應動力學に於ける溶媒作用

AUTHOR(S):

水渡, 英二

CITATION:

水渡, 英二. 反應動力學に於ける溶媒作用. 物理化學の進歩 1937, 11(6): 490-514

ISSUE DATE:

1937-12-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46124>

RIGHT:

反應動力學に於ける溶媒作用

水 渡 英 二

溶液内に於ける化學反應は實際的見地、例へば有機化學に於ける合成、分析化學に於ける操作、生化學反應等の立場より重要である。然し氣相反應に比べ複雑なる爲理論的（動力學の立場）研究は遅れてゐる。その複雑性は反應分子の他に第三體として溶媒分子の存在する爲にて、この溶媒が反應速度に如何なる影響を與へるかは興味ある問題と思ふ。

以下、最初に主なる溶液内反應の速度式に付き述べ、次に同一反應に付き氣液兩相に於ける反應速度の比較をなし、更に種々の溶媒中での反應速度の測定結果より溶媒の性質と反應速度との關係を論じる。最後に、最近提出された溶媒の作用に對する二三の理論的考察を述べよう。

〔I〕 溶液内反應の速度式

溶液内反應の動力學の研究に於ても氣相反應と同様に反應速度恒數 (k) を求め、それより Arrhenius 式

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E'}{RT^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$(\text{即} \quad k = A e^{E'/RT}) \dots\dots\dots (1')$$

により見掛けの活性化エネルギー (activation energy—critical increment) E' 及び衝突因子 (collision factor) [或ひは作用恒數 (Aktionskonstante) と云ふ] A を求めて比較研究する。以下、溶液内反應に於ける反應速度の理論式に付き簡単に述べる。

A) 衝突活性化説 (Activated-Collision Theory, Kinetic Activation Theory)

これに屬する速度式は一般に古くから用ひられてゐるもので Hinshelwood, Moelwyn-Hughes 等は主としてこれを用ひてゐる。

反應に必要なエネルギー即ち活性化エネルギー (E) 及びそれ以上を與へる如き 2 個の反應分子間の衝突により反應が起るとする。而して速度恒數は

$$k = Z e^{-E/RT} \dots\dots\dots (2)$$

にて表はされ、 Z は單位時間單位體積中の 1 個の分子に付ての衝突數である。

稀薄溶液に關する理論に於て滲透壓及びそれに關聯する諸性質は溶質分子が氣相に於けると同一に行動すると假定して、簡単な氣相系の法則を適用してゐる。溶液内の衝突數 Z も同様に氣體運動論に基くとして

$$Z_{12} = \sigma_{12}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (3)$$

で與へる。茲に M_1, M_2 は夫々の分子量、 $\sigma_{12} = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \right)$ は平均衝突半徑である。分子半径 (σ) が溶液の粘度等より正確に出せない場合は純溶質 (液體又は個體) のパラッポ又は分子容 ($\sigma = 1.33 \times 10^{-8} \sqrt[3]{V}$; V = 分子容) より計算する。(2) (3) 式より

$$k_{12} = \sigma_{12}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (4)$$

となる。(かゝる式では速度恒数 k の單位は c.c./molecule/sec. である. 通常の litre/gm.-mol./sec. とするには $N/1000$ 倍すればよい. N は Avogadro 數.). (1)(4) 式を比較して $E' = E + \frac{1}{2}RT$ であるが, 普通 $E' \approx E$ と考へる.

又, (4) にて計算して得た反應速度恒數 (k) の値と實驗より得たその値を比べると一致する場合もあるが, 異なる場合も多い. 従つて

$$k = PZ e^{-E/RT} \dots\dots\dots (5)$$

とし, P を確率因子 (probability factor) 又は立體因子 (steric factor) と呼ぶ. 多くの二分子反應は $P \approx 1$ である [Moelwyn-Hughes¹⁾: p. 79 Table 2 参照]. かゝる正常反應に對し $P = 10^{-4} \sim 10^{-8}$ の一群の反應がある. [同: p. 111 Table 21 参照] これに屬するものは主として第三窒素化合物と有機ハロゲン化合物より第四アンモニウム鹽生成の所論 Menshutkin 型反應にて, 緩慢反應 (slow reaction) と呼ぶ. 逆に diethyl sulphide と ethyl bromide とより triethylsulphonium bromide の生成や, ammonium cyanite の urea への轉移の如く P の異狀に大なる反應もある.

以上は二分子反應にて活性化衝突により直ちに反應するが, 一分子反應では活性化分子は或る生命を有しエネルギーは内部自由度 ($F = \frac{1}{2}s - 1$, s は エネルギーを表す自乗項 "square term") 間に分散されると考へる (Lindemann). 而して

$$k = Z e^{-E/RT} \left(\frac{E}{RT} \right)^F \frac{1}{F!} \dots\dots\dots (6)$$

で表はされ, $E' = E - FRT$ となる.

或る場合には, 溶質分子間の衝突のみならず溶質分子と溶媒分子の衝突が活性化を起す事がある. 例へば後述のオゾンの分解反應は氣相に於ては二分子であるが, 四鹽化炭素中では一分子である. これはオゾン分子と溶媒分子との衝突が反應に效果的であると考へられる. かゝる場合の衝突數は

$$Z_s = \frac{3\pi\eta\sigma}{2m} \dots\dots\dots (7)$$

にて表はされる. 茲に, η は溶媒の粘度にて σ, m は夫々溶質分子の半径及び質量である. 溶質の擴散係數を D とすれば

$$Z_s = \frac{8RT}{3\pi MD} \dots\dots\dots (8)$$

とも表はせる. (衝突に際しての速度の留跡に對する補正を考慮するなら兩式は $(M + M_s)/M_s$ 倍すべきである. M_s は溶媒の分子量). (2)-(7) 式に粘度の溫度係數に關する Andrade 式 ($\eta = a \times e^{b/T}$) を入れ (1) 式と比べれば $E' = E - bR$ となる. 尚, (6)-(7) 式

$$k_1 = \frac{3\pi\eta\sigma}{2m} e^{-E/RT} \left(\frac{E}{RT} \right)^F \frac{1}{F!} \dots\dots\dots (9)$$

より種々の一分子分解反應に就いて F の値を出すに 2~8 が得られる. [Moelwyn-Hughes¹⁾: p. 164 Table 4 参照]

B) Ölander-Bradley の速度式

近時、液體構造の研究の發達につれ、氣體運動論と異つた見地より衝突數を求めんとしてゐる。Fowler 等は液體は氣體よりも固體に近く所謂準結晶構造 (quasi-crystalline structure) を有すると提唱してゐる。又、液體分子の平均自由行程はその直徑よりも小であるとされてゐる。一個の分子は他の分子に包圍され少し動けば直ちに他の分子と衝突し、絶えず軸は變つてゐるが、狭い空間内を振動するのは丁度結晶内の分子運動の如くである。勿論かゝる振動運動以外に充分な運動エネルギーを有する分子はその包圍より飛び出し、即ち自己擴散 (self diffusion) をするが、それは1%以下とされてゐる。

Bradley¹¹⁾ は稀薄溶液にて溶質分子とそれを取巻く溶媒分子との衝突數として次式を與へた。

$$Z_0 = \frac{v}{a} \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (10)$$

$v^2 = 3RT/M$: 平均自乗速度 (mean square velocity)

$a = 2(\gamma - \gamma_0)$, : 平均二重振幅 (mean double amplitude)

$$\gamma = \gamma_0(1 + bT)$$

γ は溶質分子の實效半徑 (virtual radii) にて、分子を球形とし且つ液體構造を hexagonal close-packing とせば、 $\gamma = \left(\frac{3}{4} \times \frac{0.74 M}{N\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}}$, ρ は密度、で表はされる。而して各衝突分子は2個の自乗項(振動の運動及位置エネルギー)が活性に關係するとし、一分子反應の速度式として

$$k_1 = \frac{v}{a} \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{E}{RT} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (11)$$

を與へた。 $E' = E - 3/2 RT$ となる。茲に注意すべきは(9)式と異り粘度の項の入らない事である。

次に、二分子反應では溶質分子は溶媒分子の包圍より逃避して擴散するを要する。この際の衝突數として

$$Z_2 = \frac{\pi}{36} \left(\frac{d_1^2 v_1}{a_1} + \frac{d_2^2 v_2}{a_2} \right) \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} d \dots\dots\dots (12)$$

$$d = \gamma_1 + \gamma_2, \quad d_1 = \gamma_1 + \gamma_s, \quad d_2 = \gamma_2 + \gamma_s$$

を得る。 $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_s$ は上述の如き夫々の分子の實效半徑である。更に擴散に對する活性化エネルギー(反應兩分子の和)を E_D として、やはり夫々2個の自乗項が關係するとすれば、二分子反應速度式は

$$k_2 = \frac{\pi}{36} \left(\frac{d_1^2 v_1}{a_1} + \frac{d_2^2 v_2}{a_2} \right) \left(\frac{3\pi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} d \frac{E}{RT} e^{-(E+E_D)/RT} \dots\dots\dots (13)$$

となり、 $E' = E + E_D - 3/2 RT$ である。尙、(12)式と Smoluchowsky の擴散式とより

$$Z_2 = \frac{\pi RT}{6\eta} \frac{(\gamma_1 + \gamma_2)^2}{\gamma_1 \gamma_2} \dots\dots\dots (14)$$

を得る。この式は竊に Ölander¹²⁾ の求めたものと一致する。

今、二分子反應にて氣相での衝突數は氣體論より導かれた(3)式を、溶液中での衝突數は(14)に依るとして氣液兩相での反應速度を比べると ($\sigma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2$ とする) 次の如くなる。

$$\frac{k_{soln}}{k_{gas}} = \frac{1}{12\eta\gamma_1\gamma_2} \left(\frac{\pi RT}{2} \cdot \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \right)^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (15)$$

然し、この Ölander-Bradley 速度式は單に衝突數の計算を異にするのみで衝突活性化説の基礎概念には變りがない。尙 溶液内の分子衝突機構として Rabinowitsch & Wood²⁰⁾ は氣相の場合と異り衝突團 (collision-set) をなして起るとし、機械的モデルによりこれを證した。

C) 中間複合物説 (Intermediate Complex Theory)

これは反應速度の本質に付いて述べるものではないが、次の活性複合物説の理解を容易にする爲こゝに觸れる。Brönsted-Bjerrum 説と呼び溶液反應特にイオン反應及び酵素反應(この場合 Michaelis 説と呼ばれる) によく用ひられる²¹⁾。次の如く反應中間にある中間物質 (X) が出来ると假定する。



反應物質と中間複合物との間には平衡が存在し、その平衡恒數は溶液中ならば G. N. Lewis の熱力學的活動度 (activity) を導入して

$$K = \frac{a_X}{a_A a_B} = \frac{c_X}{c_A c_B} \cdot \frac{a_X}{a_A a_B} \quad (16)$$

[a: 活動度, c: 濃度, a: 活動度係數]

而して中間複合物(X)の分解速度が反應速度を決定するから

$$(\text{反應速度}) = k_x c_X = k' c_{ACB} \frac{a_A a_B}{a_X}$$

にて、 $\frac{a_A a_B}{a_X}$ を kinetic activity factor と云ひ、理想溶液では氣相の場合と同様 1 となる。然し、一般に氣液兩相での速度恒數を比べると次の如くである。

$$\frac{k_{soln}}{k_{gas}} = \frac{a_A a_B}{a_X} \quad (17)$$

D) 活性複合物説 (Activated Complex Theory) 又は 轉移狀態法 (Transition State Method)

反應速度を統計力學により計算せんとを試みは Tolman, Fowler, La Mer 等 (1927—1933) により成された。この方法は最近 Eyring²²⁾ 及 Evans & Polanyi²³⁾ 等により絶對反應速度 (absolute rate of reaction) の問題として發展した。それに就いては既に守谷氏が本誌に紹介された。こゝでは溶液系に就いて簡単に述べて置く。

Eyring 等²²⁾ によれば反應中間に活性複合物 (C) を考へる。



而して反應速度はかゝる活性複合物生成の確率 (K), ポテンシャル障壁を通過する平均速度 (\bar{v}), 及びそれを越えて元に戻らぬ確率 (α) の積であるとする。即ち

$$k = \alpha \cdot K \cdot \bar{v} \quad (18)$$

尙、K は反應物質の系と活性複合物の系との平衡恒數に等しく、夫々の分配函数 (partition function) の比で表はされる。但し、活性複合物は普通の 3 個の並進自由度の外に分解の方向の自由度 (degree of freedom in which it is flying to pieces) を有し、即ち 1 個の振動自由度が並進自由度になつたと考へればよく、唯かゝる點に於てのみ通常分子と異なる。α は透過係數 (transmission coeff.) と云ひ、簡単なポテンシャル曲面を有する斷熱反應では近似的に 1 と考へる。従つて (19) 式は次に表はされる。

$$k = \left(\frac{F_n}{F_n} \right) \frac{kT}{h} e^{-E/RT} \dots\dots\dots (19)$$

茲に、 $e^{-E/RT}$ は反應物質及び活性複合物の分配函数の内零點因子に關するものである。即ち E は活性複合物と反應物質との零點エネルギーの差にて、活性化エネルギーなり。 $\frac{kT}{h}$ は上記活性複合物に特有な自由度に關する函数と \bar{v} との積より出る。従つて F_n , F_n はそれらの因子を除いた夫々反應物質及び活性複合物の分配函数の意にて、 $F = f_T \cdot f_R \cdot f_V$; f_T, f_R, f_V は夫々並進、廻轉、振動の函数、 t, r, v は夫々の自由度である。今、2個の原子間の反應を考へ、(19)式に夫々の分配函数を代入すると衝突活性化説より得た(4)式が得られる。3個以上の原子を有する2個の分子間の反應に付て(5)式と比較すると

$$Z = \frac{f_R^2}{f_T^3} \cdot \frac{kT}{h}, \quad P = \left(\frac{f_V}{f_R} \right)^3 \dots\dots\dots (20)$$

となる。

扱、 K より活性複合物に特有な自由度に關する分配函数を除いたものを K' とすれば、(19)

$$\text{式は} \quad k = x \cdot K' \cdot \frac{kT}{h} \dots\dots\dots (21)$$

となる。溶液では平衡恒數 K' は

$$K' = \frac{a^*}{a_1 \dots a_n} = \frac{a^* c^*}{a_1 \dots a_n \cdot c_1 \dots c_n} \dots\dots\dots (22)$$

にて、 c^*, a^*, a^* は活性複合物に關する濃度、活動度及び活動度係數である。又

$$K' = e^{-\Delta H^*/RT} \cdot e^{\Delta S^*/R} \dots\dots\dots (23)$$

にて表はされる ($\Delta F = RT \ln K$, $\Delta F = \Delta H - T \Delta S$)。茲に ΔH^* は反應物質と活性複合物との熱容量 (heat content) の差、 ΔS^* はエントロピーの差にて活性化エントロピー (entropy of activation) と云ふ。

ΔH^* は略活性化熱に等しいから(5)式と比較して衝突因子は

$$PZ = e^{\Delta S^*/R} \cdot \frac{kT}{h} \dots\dots\dots (24)$$

となる。理論的衝突數 Z 及び $\frac{kT}{h}$ は共に略一定であるから P -因子は明らかに活性化エントロピー ($e^{\Delta S^*/R}$ 項) に關係する。エントロピー増大の大なる事は活性複合物になる確率の大なる事であり、即ち ΔS^* が大なる時 P は大で反應は速い。 ΔS^* が -7 units より小であると所謂緩慢反應である。活性複合物の性質に付き充分な知識がない爲 ΔS^* の計算は出来ぬ。然し、Soper¹⁰⁾ は中間複合物〔前節〕が反應物質か反應生成物かに分解する際にその速さはお互の熱力學的確率 (thermodynamic probability) 即ちエントロピー量に比例すると假定して P -因子と全反應のエントロピー變化 (ΔS) との間に同様な關係を見出した。而して種々の反應に付き $e^{\Delta S^*/R}$ (thermodynamic break up factor と云ふ) を計算し、實驗的に得た P の値と比べたるに第一表の如くよく一致した。(逆に、この結果より活性複合物の性質が反應生成物に近いと云へる。この事は Wynne-Jones & Eyring⁹⁾ も triethylsulphonium bromide の分解に就いて認めてゐる。)

尚、(22)式より解る如く氣相中と溶液中との速度恒數の比は

第 一 表
確率因子とエントロピー

反 應	P	$e^{\Delta S/R}$
dimethylaniline + methyl iodide	0.5×10^{-7}	0.9×10^{-8}
ethyl acetate の鹼化	2.0×10^{-5}	5.0×10^{-4}
phenolic ester + chlorine	1.5×10^{-5}	2.2×10^{-5}
sod. arsenite + tellurate	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-11}
ammonium cyanate \rightarrow urea	1	0.1
五酸化窒素ガスの分解	1	1
III の分解	0.47	0.15
H_2 と C_2H_4 の結合	0.05	10^{-6}

$$\frac{k_{\text{soln}}}{k_{\text{gas}}} = \frac{a_1 \cdots a_n}{a^*} \cdots (25)$$

である。

Evans & Polanyi⁸⁾ は活性複合物なる言葉の代りに轉移状態と云ひ上述の如く $\kappa=1$ と考へずに $\frac{1}{2}$ とした。他は略同一である。即ち、

$$(18): \quad k = \frac{1}{2} K \cdot v \cdots (18')$$

$$(24): \quad PZ = \frac{1}{2} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \cdot v \cdots (24')$$

又、Rice & Gershinowitz¹¹⁾ 一派は (1) 式の A-因子を並進、廻轉、振動及びスピンの自由度に對するエントロピー即ち熱力學的確率に分け、反應前後に於ける各因子の變化を論じてゐる。(各因子は Eyring 等と同様統計力學より求める)。而して活性複合物の代りに固定する自由度の数 (number of freedom frozen out) 又は反應の起り得る量子状態の数 (number of quantum states from which reaction can occur) を主要な問題とする。

かゝる轉移状態法は衝突活性化の運動論法に比べ數理的に優れるとは云へ、それに置代はるべきものでなく互に補足的なものと思ふ。なんとすれば、轉移状態(活性複合物)の性質が決定されず多くの假定を含んでゐるから。しかしその熱力學的考察は今後反應動力學特に溶液反應に大いに貢獻すると期待される。以上、少しく長くなつたが溶媒作用〔第IV章〕を論ずるに必要な A-因子 (Z 及び P) や E の有する意味が理解されたと思ふ。

〔II〕 氣液兩相に於ける反應速度の比較

同一反應を氣相と溶液内で比較する事は溶媒の影響を知る上に於て重要である。然し溶液内反應の溫度範圍は溶媒の沸點以下と限定せられてをり、一方かゝる溫度範圍で適當な速度で進行する氣體反應は少數に限られる。勿論溶液内では溶媒の影響により反應は複雑化すが、一方氣相中でも壁の影響により複雑となる。例へば壁による連鎖の開始又は切斷、或はその上に附着した物質による觸媒作用等がある。従つて一般には反應の理論的研究に何れが適するかは問題である。

A) 五酸化窒素の分解反應

この反應は氣相にて連鎖反應でなく、壁の影響もない完全な均一系一分子反應とされてゐ

る¹²⁾. $[N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2]$ Lueck¹³⁾ は四鹽化炭素及びクロロホルム溶液中の分解を測定して第二表の如き結果を得た. 又 Eyring & Daniels^{14a)} も種々の溶媒中で測定し第二表の如く速度恒数の値は四二酸化窒素内では氣相での約2倍, ニトロメタン内では氣相より少しく遅く他は其の中間にある事を見出した. 活性化熱 (E) も實驗誤差内で一定である. 然し硝酸とか propylene chloride 内では速度は非常に遅く約 $\frac{1}{25}$ となり, 且つ E も約 3,600 cal. 大きい^{14b)}. この原因として彼等は N_2O_5 と溶媒分子の中間複合物を考へ, それが N_2O_5 自身より安定であると説明してゐる. 然し第三表に舉げた如き溶媒では溶媒和は多少少く, 或る場合には N_2O_5

第 二 表
 N_2O_5 の分解

t°C	$k \times 10^5$ (sec ⁻¹)		
	gas	in CCl ₄	in CHCl ₃
25	3.38	4.09	3.72
30	5.89	8.42	10.3
35	13.5	16.2	14.5
40	24.7	32.2	38.1
45	49.8	61.1	50.1
50	75.9	116.0	128
E	24,710	25,500	24,450

第 三 表
種々の溶媒中での N_2O_5 の分解 (20°C)

溶 媒	$k \times 10^5$	E	ln Z
gas	1.65	24,700	31.45
CH ₃ NO ₂	1.53	24,500	31.13
Br ₂	2.15	24,000	30.61
C ₂ HCl ₅	2.20	24,000	32.35
CCl ₄	2.35	24,200	31.61
C ₂ H ₄ Cl ₂	2.38	24,400	31.42
CHCl ₃	2.74	24,600	32.22
N ₂ O ₄	3.44	25,000	32.86

の溶媒和した分子はしない分子より早く分解するのだらうと述べてゐる.

B) ビネンの異性化反應

d-Pinene は 200°C 附近にて dipentene に變化する¹⁵⁾. この反應も均一系一分子反應にて, 氣相中及び高沸點の溶媒中で研究されてゐる. Smith¹⁶⁾ の旋光分析にて得た値は第四表の如くである. その E の値も氣相中にて 43,710 cal., petrolatum 溶液中にて 41,210 cal. となり兩相とも略等しい.

第 四 表
ビネンの異性化反應

t°C	溶 媒	$k \times 10^5$ (min ⁻¹)
184.5	gas	2.20
"	pure liquid	2.09
198.0	gas	8.50
"	petrolatum	12.74
218.0	gas	54.3
"	petrolatum	78.2
"	acetophenone	80.6
"	α -naphthalene	37.0

C) 一酸化窒素の分解反應

一酸化窒素瓦斯の熱分解は器壁の影響のない均一系反應とされてゐる¹⁷⁾. $[2Cl_2O \rightarrow 2Cl_2 + O_2]$ 反應は最初非常に緩かに進行し次第に速くなる. 然し酸素や窒素の添加により何等影響されぬ處より見れば, 夫等による自觸作用でなく, 二三の反應が逐次起るらしい. 壓力の影響を見るに反應

は各部分とも二分子的な特性を示す. 分解量と時間との曲線の形が總て同一なる事により各部分に於ける比速度は同一であり, 活性化エネルギーも全體に一定と思はれる. 又, O₂, CO, CO₂ 等の他の瓦斯の影響のない事より連鎖機構ではないとされてゐるが, これに對して Boxen-stein¹⁸⁾等は反對し複雑な連鎖式を出してゐる.

この分解反應は四鹽化炭素溶液中にも研究されてゐる^{19a)}. 反應を遅緩せしめる水の痕跡

及び光分解を起す光のない場合、分解は氣相中のものに非常に類似してゐる。即ち反應初期は非常に緩いが、後著しく促進される。又、一酸化鹽素の初濃度を變ずるに反應の各部分はよく二分子反應なる事を示す。

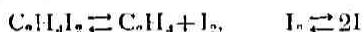
數學的困難のため各部に於ける二分子反應の速度恒数は求める事は出来ぬが、兩相に於ける速度の比較は反應のある分解範圍に要する時間を比べる事により知り得る。第五表は種々の Cl_2O の初濃度及び温度に於ける20%分解より60%分解までに要する時間を示してある。夫々の比 $t_{\text{soln.}}/t_{\text{gas}}$ の平均値は1.02にて、兩相での分解速度は實驗誤差内にて一致する。又、E の値も氣相にて 21,000 cal., CCl_4 中にて 20,300 cal. となり略等しい。

第 五 表
氣相及び CCl_4 中に於ける Cl_2O の分解

[Cl_2O] gm. molec./litre	$t^\circ\text{C}$	$t_{20\sim60}(\text{min.})$		$t_{\text{soln.}}/t_{\text{gas}}$
		in CCl_4	gas	
0.224	70.7	50	47.5	1.05
0.115	71.0	105	90.5	1.16
0.115	59.8	257	225	1.14
0.126	69.8	83	90.5	0.92
0.095	69.7	100	122	0.82
0.120	30.1	55	44	1.25
0.120	75.3	54	61	0.89
0.120	65.2	139	137	1.02
0.120	60.1	200	211	0.95

D) 沃化エチレンの分解反應

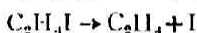
Ethylene di-iodide のエチレンと沃素への熱分解は Arnold & Kistiakowsky²⁰⁾ により氣相にて、Polissar²¹⁾ により四鹽化炭素溶液中にて研究されてゐる。主反應は沃素イオンによる接觸分解である。即ち第一段として



の一分子解離が起り、次に速度決定の反應



及び



が續く。溶液中では $40^\circ\sim 152^\circ\text{C}$ の温度範圍にて測定され、氣相では $205\sim 230^\circ\text{C}$ の間で測定されてゐる。然し、温度に對して速度恒数の對数を圖示すれば、兩相の結果は一直線上に來る。この事は兩相に於ける分解速度が同一なるのみならず、活性化熱も略同一なる事を示す。その値は 30,200 cal. にてこれより沃素分子の解離熱の半分を引き速度決定反應の活性化熱として 12,000 cal. が得られる。今、氣相及び溶液相での實驗にて得られた k の値と、夫々の温度に相當する既知の沃素の解離恒数より濃度を求め、それより得た Z の値とを $k = Z e^{-E/RT}$ (2) 式に入れて E を計算するに 12,300 cal. となりよく一致する。従つて、この反應では溶媒として CCl_4 は反應分子間の衝突数及び活性化熱に餘り影響を與へぬと考へられる。

尚、 $k_{\text{soln.}}/k_{\text{gas}}$ の値は衝突活性化説によれば 1 となるべきで、Ölander-Bradley 説によれば (15) 式より出される。第六表の如く測定値は前者に近い。

第 六 表
 $k_{\text{soln.}}/k_{\text{gas}}$ の測定値と計算値の比較²¹⁾

反 應	溶 媒	E	$t^\circ\text{C}$	$k_{\text{soln.}}/k_{\text{gas}}$		
				(3)式	測定値	(15)式
$2\text{Cl}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}$	CCl_4	21,000	65	1.00	1.02	1.80
$\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2 + \text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{I} + \text{I}_2$	CCl_4	12,200	90	..	1.	1.05
$\text{p-H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{o-I}_2 + \text{O}_2$	H_2O	0	20	..	1.15	1.50

E) オゾンの分解反応

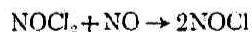
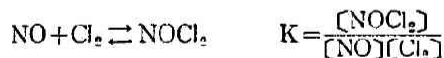
オゾンは 100°C 附近にて均一気相系に於て主として二分子的に分解する^{23,24)}。[$2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$] 一部は多分器壁上にて一分子的に分解する。而して反応は酸素にて遅らされ、 N_2 , CO , 不活性瓦斯により促進される。E として 27,800 cal. 又は 30,900 cal. が得られてゐる。この分解は四鹽化炭素中にて氣相中より容易に起る²⁴⁾。同一濃度のオゾンの兩相に於ける50%分解時間を比較するに溶液相の方が 71° , 55°C にて夫々30及び40倍速かである。しかも溶液中では一分子反応にて、E は26,160 cal. である。

反応生成物よりオゾンは四鹽化炭素とある程度作用する事が解る。例へば $\text{O}_3 + \text{CCl}_4 = \text{COCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{O}_2$ と考へ、反應後鹽素を水で抽出してその量を測定した結果より、分解するオゾン分子と溶媒と作用するオゾン分子の比は 17:1 となる。この溶媒との反應は連鎖反應の第一階段とも單に副反應とも考へられる。前者の場合とすれば、上の反應の速度は $[\text{O}_3] \cdot [\text{CCl}_4]$ に比例し、從つて次に續く階段の速度が大であると假定すれば分解反應が一分子となる事は理解出来る。かゝる機構が眞であれば、E の値は 26,160 cal. より 28,750 cal. に増加す。又オゾン分子が溶媒分子により活性化されるとして (2)-(7) 式より計算した速度恒數の値よりも觀測値は 10~22 倍大となる。一方單なる副反應であるとするも、氣相では二分子にて溶液内では一分子と云ふ事となる。普通氣相中の擬一分子反應は低壓では二分子として現れ、高壓又は不活性瓦斯の存在では一分子となるのが普通である。從つてこの場合溶媒は不活性瓦斯の如き作用をすると云へる。

次に、鹽素によるオゾンの接觸分解は多分連鎖を含む複雑な機構を有するが、オゾンの減少速度は $-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k[\text{O}_3]^{3/2}[\text{Cl}_2]^{1/2}$ で表はされる。氣相中にて $k = 9.50 \times 10^{-5}$ litre/gm.mol/sec. (50°C) にて²⁵⁾、 CCl_4 中にて $k = 1.45 \times 10^{-2}$ である²⁴⁾。從つて $k_{\text{soln}}/k_{\text{gas}}$ は 1.53 となる。E の値は氣相にて 20,040 cal., CCl_4 中にて 26,730 cal. である。この差は機構の複雑性をと實驗誤差とに依ると考へられる。

F) 亞硝酸と鹽素の反應

亞硝酸に鹽素が結合して nitrosyl chloride の生ずる反應は三分子反應 [$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$] にて、その溫度係數は低く反應は測定し得る速度で進行する。Trautz u. Schlexer^{26a)} は次の機構を提出した。



從つて生成速度は

$$+\frac{d[\text{NOCl}]}{dt} = k_2[\text{NOCl}_2][\text{NO}] = Kk_2[\text{Cl}_2][\text{NO}]^2$$

にて、觀測より得られた三分子速度恒數は平衡恒數 K と二分子速度恒數 k_2 を含む。この反應は液相に於ても研究され、その速度恒數 (Kk_2) として -58°C にて $10(\text{gm. molec./litre})^{-2}\text{sec}^{-1}$ が得られた^{26b)}。氣相での測定値を延長して得た値は 0.7 にて、液相では氣相より 14 倍早く進行する事となる。

G) 鹽化オキザリルと水との反應

又、oxalyl chloride ($\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$) と水との反應も氣相及び四鹽化炭素中で起る。然し、 CCl_4 中で

は正しく二次反應となるが、氣相では分數次にて多分連鎖反應らしい。溶液中より氣相の方がより發熱的であり、且つ比速度は數百倍も大である。即ち、この反應は兩相にての機構は全く異なるらしい。

H) 緩 慢 反 應

Moelwyn-Hughes & Hinshelwood²⁷⁾ は triethylamine と ethyliodide との反應 $[N(C_2H_5)_3 + C_2H_5I \rightarrow (C_2H_5)_4NI]$ を氣相及び四鹽化炭素、ヘクサン溶液中にて研究した。k の値は $140^\circ C$ にて氣相 1.9×10^{-4} litre/gm. mol-sec., CCl_4 中 0.60×10^{-4} , hexane 中 0.35×10^{-4} にて、氣相反應にては器壁の接觸作用があり均一系反應の値はこれより多少小と思はれるから氣液兩相にて略同程度である。この反應は P-因子約 10^{-5} にて緩慢反應の一例である。この種第四アンモニウム鹽生成の反應は後述の如く〔第十一表〕nitrobenzene 中にて最大の速度を有し hexane 溶液中に於けるよりも約1000倍も大であり、氣相中よりも速い事となる。即ち、nitrobenzene や他の溶媒、例へば acetone, ethyl alcohol は觸媒的效果を有する。(尚、こゝで解る如く緩慢反應の P-因子の小なるは溶媒の爲でない。)

Ethyl alcohol と acetic anhydride との反應²⁷⁾ $[C_2H_5OH + (CH_3COO)_2O \rightarrow CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5 + CH_3COOH]$ も P-因子は 10^{-4} である。氣相にて $k = 1.5 \times 10^{-2}$ litre/gm.mol-sec. ($79.2^\circ C$), CCl_4 中にて 1.8×10^{-5} ($79.2^\circ C$) 及 hexane 中 1.0×10^{-4} ($70.0^\circ C$) である。即ち、氣相の方が約 8 倍 速いが器壁の接觸作用を考慮すると同程度と思はれる。

他の氣液兩相で研究された緩慢反應は carbonyl sulphide の加水分解である²⁸⁾。氣相及び ethyl alcohol 溶液中にては反應速度は略同一にて、しかも P-因子は 10^{-5} である。然し水溶液中では P-因子は 1 より少し大となる。この水溶液中の carbonyl sulphide の反應は反應物質の一つを溶媒とする擬一分子反應と考へられる。上記 ethyl alcohol 溶液中の acetic anhydride の反應も同様である²⁹⁾。この場合溶質分子と溶媒分子の衝突により活性化されるとして計算した速度恒數(2)-(7)式の方が普通の二次反應として出した値(4)式よりも實驗値に近い。

以上、實驗結果を見るに一分子反應 [A, B] 及び簡単な二分子反應 [C, D, H] に於ては、氣相にても四鹽化炭素等の溶媒中にても機構を異にせず、且略同一の反應速度を有する。一般に四鹽化炭素やヘクサンの如き溶液はその化學的性質よりしてもその中に溶けた分子の反應性に影響を與へず、従つてかゝる溶媒中の反應は氣相の場合と餘り異なる事は期待出来る。かゝる無極性の不解離の溶媒を不働 (inert) 或ひは不活性 (inactive) であると云ひ、他の acetone, alcohol の如き正又は負の觸媒的作用を有するものを活性な溶媒と云ふ。これらの性質と反應速度の關係は次の第 III 章に述べる。

I) 光 化 學 反 應

光分解は氣相と溶液相にて如何に異なるか簡単に附加してをく^{1,30,31)}。一般に兩相に於て光の吸收係數を異にするのみならず、吸收スペクトルはその最強部を多少異にするのが普通である。例へば 沃素瓦斯の可視部の吸收スペクトルの最強部は綠色にあるが、アルコール溶液中の沃素のそれは青色にある。然し不活性な無極性溶媒又は溶質に類似せる不活性溶媒でのその差は少ない。例へば hexane 中の水銀, CCl_4 , CS_2 , chloroform 中のハロゲン、水中の過酸化水素及び水、hexane 中の硫化水素等の吸收スペクトルは殆んど氣相のものと一致する。これは勵起された分子と普通分子のエネルギー差が同一なる事、即ち同様な electronic transition

を有する事を示す。

普通の實驗條件では光化學反應は零次反應である。即ち單位時間に分解する分子數は時間に無關係であり、その吸収する光量子に比例する。従つて前述の熱分解反應にて比較した速度恒數の代りに、光化學では量子生成率 (γ) が主たる問題となる。これは分解した分子數と吸収された光量子數の比である。第七表に示す如くである。

第 七 表
氣液兩相に於ける量子生成率

反 應	波 長 ($\mu\mu$)	量子生成率 (γ)				
		gas	liquid	in CCl_4	in hexane	in water
(a) $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	207	1.08 ⁽¹⁾			1.01 ⁽³⁾ (dil. soln)	
	222				1.52 ⁽³⁾ (0.8 mol)	
	253	2.08 ⁽¹⁾				
	282	2.06 ⁽¹⁾			1.78 ⁽³⁾ (")	
	300		1.84 ⁽³⁾			
(b) $2\text{ClO}_2 \rightarrow 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$	254	4.5 ⁽¹⁾				
	313	3.5 ⁽²⁾				
	365	3.4 ⁽²⁾				
	436	3.2 ⁽²⁾ { ~ 2 ⁽³⁾		1.8 ⁽⁴⁾		
(c) $2\text{ClO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$	300	{ ~ 2 ⁽¹⁾		2.1 ⁽²⁾		1.0 ⁽⁴⁾
	367			2.2 ⁽²⁾		0.75 ⁽⁴⁾
	405			2.2 ⁽²⁾		0.50 ⁽⁴⁾
	436			1.0 ⁽³⁾		0.20 ⁽⁴⁾
(d) $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$ (Cl_2 増感)	365	{ ~ 2 ⁽¹⁾		2.00 ⁽²⁾		
	416					
(e) $2\text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2$	365	{ 20 ~ 2 ⁽¹⁾				
	436					
	445	{ 分解せず		2 ⁽²⁾		
	579					
	546					
(f) $2\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{CO}$	254		1.89 ⁽²⁾			
	300		1.86 ⁽²⁾			
	365		1.76 ⁽²⁾			
	405	2.32 ⁽¹⁾				
	436		1.66 ⁽²⁾			
(g) $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}$	207	2.1 ⁽¹⁾			0.97 ⁽²⁾	0.43 ⁽²⁾
	220				0.95 ⁽²⁾	0.32 ⁽²⁾
	253					0.23 ⁽²⁾
(h) $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$	280	0.6 ⁽¹⁾		0.04 ⁽²⁾		
	265	0.6 ⁽¹⁾		0.05 ⁽²⁾		

	313	1.9 ⁽¹⁾			
(i) $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$	366	1.8 ⁽¹⁾		0.02 ⁽²⁾	
(NO_2 増感)	405	0.9 ⁽¹⁾		0.03 ⁽²⁾	
	436	0 ⁽¹⁾			
(j) $2NI_3 \rightarrow N_2 + 3I_2$	~210	0.14~0.25 ⁽¹⁾	分解せず ⁽²⁾	分解せず ⁽²⁾	少量分解 ⁽²⁾
(k) $C_2Cl_4 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6$	436	[Cl_2] & [I_{aus}] に連鎖が關係す。然し $gas^{(1)}$ 及び $CCl_4^{(3)}$ 中にて同一			
(l) C_2Cl_4 酸化 (Cl_2 増感)	436	~375 (0.01 atm.)		~1 (0.04 m.)	
(m) $ClICl_3$ 酸化 (Cl_2 増感)	436	~100 (0.1 atm.)		~0.6 (0.05 m.)	

Dickinson³¹⁾ の表に改良附加した。測定者: (a) 1) Warburg (1916); 2) Bodenstein & Lieneweg: *Z. physik. Chem.*, 119, 123 (1926); 3) Warburg & Rump: *Z. Physik.*, 47, 305 (1928); (b) 1) Schumacher & Townsend: *Z. physik. Chem.* [B], 20, 375 (1933); Finkelnburg, Schumacher & Stieger: *ibid.*, 15, 127 (1932); 3) Bowen: *J. Chem. Soc.*, 123, 2330 (1923); Bodenstein & Kistiakowsky: *Z. Physik. Chem.*, 116, 371 (1925); 4) Dickinson & Jeffreys: *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 4288 (1930); (c) 1) Booth & Bowen: *J. Chem. Soc.*, 127, 510 (1925); 2) Nagai & Goodave: *Trans. Farad. Soc.*, 29, 508 (1931); 3) Bowen: *J. Chem. Soc.*, 123, 1190 (1923); 4) Bowen & Chung: *J. Chem. Soc.*, 1200 (1932); (d) 1) Bonhoeffer: *Z. Physik.*, 13, 94 (1923); 2) Bowen, Moelwyn-Hughes & Hinshelwood: *Proc. Roy. Soc.*, 134, 211 (1937); (e) 1) Griffith & Narrish: *ibid.*, 130, 591 (1931); 2) Bowen: *loc. cit.*; (f) 1) Kyber: *Z. physik. Chem.* [A], 144, 1 (1929); 2) Warburg & Negelein: *Biochem. Z.*, 204, 497 (1929); (g) 1) Stein: *Trans. Farad. Soc.*, 29, 583 (1933); 2) Warburg & Negelein: *loc. cit.*; (h) 1) Baxter & Dickinson: *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 109 (1929); (i) 1) Urey, Dawsey & Rice: *ibid.*, 51, 3190 (1929); (h) (i) 2) Holmes & Daniels: *ibid.*, 56, 630 (1934); (j) 1) Ogg, Leighton & Bergstrom: *ibid.*, 55, 1754 (1933); 2) Farkas: *Z. physik. Chem.* [B], 23, 89 (1933); (k) (l) 1) Dickinson & Carrico: *J. Am. Chem. Soc.* [B], 1473 (1934); 2) Leermakers & Dickinson: *ibid.*, 54, 4448, 3852, (1932); (m) Chapman: *ibid.*, 56, 818 (1934), 57, 416 (1935).

(a) 沃化水素の分解は氣液兩相にて γ は 2 である。Warburg はその機構として $HI + h\nu \rightarrow H + I$, $H + HI \rightarrow H_2 + I$, $I + I \rightarrow I_2$; Franck & Rabinowitsch は $HI + h\nu \rightarrow HI^*$, $HI^* + HI \rightarrow H_2 + 2I$ (or I_2) とした。Hexane 溶液中では濃度が大なる時略 2 となる。水溶液中でも濃度と共に増加し波長と共に減少するがすべて 2 より小である。これは HI の水和によるらしい。(b) 一酸化鹽素の分解は 436 $\mu\mu$ にては氣相及び CCl_4 中にて略 $\gamma=2$ である。中間物質として鹽素の第二酸化物例へば ClO 等の生成が考へられてゐる。(c) 過酸化鹽素の分解は氣相にて一部 chlorine hexoxide となり大部分 Cl_2 と O_2 になる。青色光線にて $\gamma=2$ である。375 $\mu\mu$ 以下にて初期經過 (primary process) は $ClO_2 + h\nu \rightarrow ClO + O$ である。 CCl_4 中では chlorine hexoxide の生成はなく、 ClO_2 の初期解離 (predissociation) は氣相より波長長く 405 $\mu\mu$ 以下であり、それ以上では $\gamma=1$ である。水溶液中の最大量子数は 1 である。これは $2ClO + H_2O \rightarrow HClO_2 + HCl$ による。(d) 鹽素により増感されたオゾンの分解は氣相でも CCl_4 中でも $\gamma=2$ である。(e) 三鹽化窒素の分解も鹽素による増感される反應であるが、 γ は波長に無關係にて、鹽素の濃度の小なる時 20 にて大となると極限值 2 となる。反應は Cl 原子により開始し、短い連鎖にて進むと考へられる。 CCl_4 中では波長に無關係に、又 Cl_2 による増感の有無にかゝらず $\gamma=2$ である。

以上の例によれば CCl_4 や hexane の如き溶媒は γ に何等影響なく反應機構中には入らず

丁度不働性瓦斯の如く舉動する。従つて光化學でも CCl_4 , hexane この他 SiCl_4 , tetramethyl methane, cyclohexane 等の不解離無極性の化學的に飽和した分子を不働性溶媒と見做し、氣相にて測定出來ぬ反應はかゝる溶媒中にて測定する。然し、(e) の CCl_4 中にて γ の大なる値のない事及び (l) (m) の例は氣相に於て連鎖機構を有するが溶液相にてはそれがなくなる事を示す。又 (h) (i) の如く CCl_4 中では γ が非常に小となる事もある。

γ は全反應に就いて云ふもので、理論的に溶媒の作用を考へるには初期過程とそれに續く反應を別々に考へる必要がある。Franck & Rabinowitsch⁽²³⁾ は溶媒による消散効果 (dissipation effect) とか初期再結合 (primary recombination) を、又 Rabinowitsch & Wood⁽²⁴⁾ は溶液内に於ける衝突機構の集團性を主張し、Rollefson⁽²⁵⁾ 等はそれらに反對してゐる。之等に就いては省略してをく。

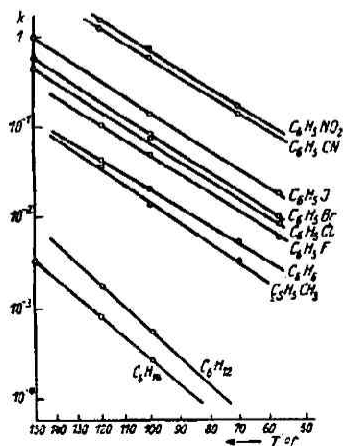
〔III〕 溶媒の性質と反應速度

前章に於て氣液兩相にて反應速度の比較をしたるに、大體不活性溶媒にては同一である事が解つた。次に溶媒を種々變へたる時反應速度に及ぼす影響、即ち溶媒の性質と反應速度との關係に就き述べる。この方面は Berthelot 及 St. Gilles (1862) の發見以來多くの研究があるが非常に複雑である。以下便宜上三つに分けて述べる事とする。

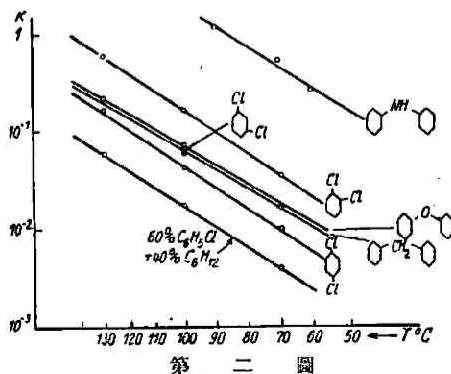
A) 透電恒數 (dielectric constant) 及び雙極子能率 (dipole moment)

主として第四アンモニウム鹽生成の緩慢反應に就いて研究されてゐる。最初の系統的な實驗は Menshutkin⁽²⁶⁾ の多數の溶媒中に於ける triethylamine と ethyl iodide との反應である。その後 Cox は aniline と bromoacetophenone との反應、Hawkins は pyridine と allyl-bromide との反應、Essex & Gelormini は dimethyl aniline と methyl iodide との反應を研究した⁽²⁶⁾。これらの結果は大體に於て溶媒の透電恒數と反應速度との間に關係があるとする。即ち透電恒數の低い hexane, benzene 中で最小の反應速度が、その高い acetone, benzyl alcohol 中で大なる反應速度が得られた。然しその平行關係は正確なものでない。尚、活性化熱は溶媒により餘り異らない。

最近の研究の一例として Grimm, Ruf & Wolf⁽²⁷⁾ の triethylamine と ethyl iodide との反應 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}]$ に對する種々の溶媒の影響を述べよう。



第一圖



第二圖

一般に第一圖及び第二圖の如く速度恒數 (k) と絶対温度の逆數との關係を見るに、種々の溶媒に就いての各直線は略平行である。即ち活性化熱 (E) は略一定であり、 P -因子が異なる事を示す。而して k は電氣的に對稱性の強い即ち雙極子能率の小さな溶媒—炭化水素中—with 小で、雙極子能率の大なる nitrobenzene にて大である。構造及び對稱性の類似してゐる monohalogen benzene に於ては反應速度は溶媒分子の

第 八 表

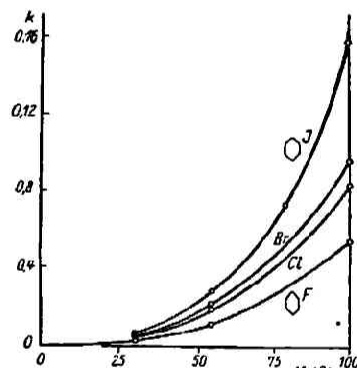
溶 媒	k (100°C)	E	$P \times 10^{-4}$	$\mu \times 10^{18}$
(a) $\left\{ \begin{array}{l} C_6H_5F \\ C_6H_5Cl \\ C_6H_5Br \\ C_6H_5I \end{array} \right.$	0.0546	11,700	39	1.4
	0.0827	11,900	74	1.5
	0.0959	12,500	214	1.45
	0.1590	11,900	358	1.25
(b) $\left\{ \begin{array}{l} o-C_6H_4Cl_2 \\ m-C_6H_4Cl_2 \\ p-C_6H_4Cl_2 \end{array} \right.$	0.150	13,040	685	2.25
	0.066	—	—	1.48
	0.042	12,830	195	0

大きさ及び歪率 (Deformierbarkeit) と共に増加する (第八表 a)。大きさ及び歪率の等しい dichloro-benzene に於ては溶媒分子の非對稱度即ち雙極子能率と反應速度は平行關係にある (第八表 b)。

水素化物變位法則 (Hydridverschiebungssatz) により構造、大きさ及び歪率は類似するが、分子の個々の部分の對稱性の異なる溶媒—diphenylether, diphenylamine, diphenylmethane—では、反應速度は第九表の如く雙極子能率と平行關係はなく、融點及び沸點と平行關係にある。多分この際分子の個々の部の

第 九 表

溶 媒	沸 點	融 點	$\mu \times 10^{18}$	k (100°C)
	28°C	257°C	1.0	0.070
	54	302	1.3	1.1
	26	260	<0.4	0.058



第 三 圖

非對稱的構造が反應速度並びに種々の物理的性質に對して決定的に作用するのであらう。混合溶媒即ち cyclohexane に monohalogen benzene を添加した際の反應速度の變化は第三圖の如くである。以上の如く、雙極子能率の大なる溶媒は反應を強く促進する。然し、一般に反應速度と雙極子能率との間には直接の關係は存在しない。唯、同一の大きさ、歪率及び類似せる構造を有する一連の溶媒に於ては兩者は平行關係にあるに過ぎぬ。

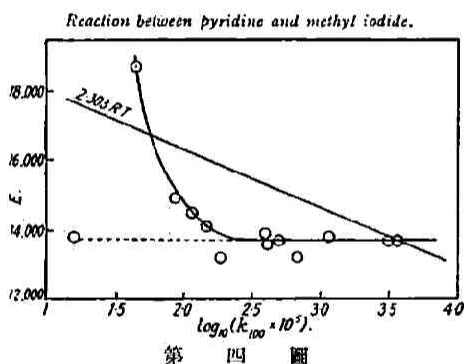
Keer⁽³⁸⁾ も種々の溶媒中にて pyridine と allylbromide との反應 $\left[\text{Pyridine} + \text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 \right] \rightarrow \left(\text{Pyridine} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 \right) \text{Br}$ を測定した。第十表の如く上と同様な結果を得てゐる。又、Williams & Hinshelwood⁽³⁹⁾ は aniline と benzylchloride との反應を benzene と nitrobenzene の混合溶媒中で研究した。反應速度の増加は nitrobenzene の量に比例する。

第一圖の各直線は略平行であるが、hexane, cyclohexane—では少しく傾斜が急である。即ち E の大なる事を示してゐる。Pickles & Hinshelwood⁽⁴⁰⁾ は E 及び P -因子に及ぼす溶媒の影響

第 十 表

	$C_6H_4Cl_2$		$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OClH_3$		$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$	
	$k \cdot 10^2(56^\circ C)$	$\mu \times 10^{18}$	$k \cdot 10^2(56^\circ C)$	$\mu \times 10^{18}$	$k \cdot 10^2(56^\circ C)$	$\mu \times 10^{18}$
o	1.57	2.25	0.83	1.0	5.99	3.75
m	0.87	1.48	1.11	1.19	4.84	4.20
p	0.80	0	1.10	1.20	6.14	4.50

を檢せんとした。反應として pyridine と methyl iodide の結合及び m-nitroaniline のベンゾイル化反應を選び、benzene, chloroform, toluol 等十數種の有機溶媒中にて5種の温度(温度範圍約75°)に付き反應速度を測定した。それより得られる E の値と100°Cに於ける k の對數との關係を各溶媒に就き示して見る。若し溶媒により反應速度を異にする原因が E の差異によるものであれば、各點は—2.303 RT の傾斜を有する直線上に集る。反對に P の差異のみが多く影響するものならば、水平線上に集るべきである。(茲に衝突數 Z の相違よりも P 因子の相違を考へる方が適當である)。實際の pyridine~methyl iodide 反應の結果を見るに第四圖の



(左より右に行くに行くに従ひ大體)
雙極子能率の大なる溶媒である)

してゐる。

先づ、E の異なる事は考へられる。何となれば E は反應物質の極性の大小により影響される事が既に解つてゐる¹¹⁾から、溶媒和作用を考へなくとも溶媒分子の極性の大小による外部條件の相違により同様な影響が與へられると考へてよい。P と溶媒の極性の平行關係の説明として反應物質の方向性に對する溶媒の影響が考へられる。又、溶媒は反應中間に出来る活性な複合物よりエネルギーを取り反應物質に戻るを防ぐ作用を有し、P はその確率を示す。依つてその複合物が有極性鹽であると考へれば説明がつく。然し、P の變化が何に原因しようとして上記曲線を説明するに特別の假設を要しない。一般に第三の分子は反應分子間のポテンシャル曲線を變形して活性化エネルギーを下げるから、かゝる方法にて下げ得る E の極限を考へ E がそれに達した後ではより活性な溶媒は P に作用する事が出来ると思へばよい。

以上によれば透電恒數の小さい雙極子能率の零なる不活性溶媒で反應速度は最小で、活性な溶媒では早くなると云へる。

B) 凝聚力 (cohesion) 及び極性 (polarity)

前述の如く第四アンモニウム鹽の生成反應に於ては大體に有極性溶媒の方が反應速度が早

如く、又 m-nitroaniline の反應に就いても略同様の曲線を得た。即ち、(1) 溶媒の相違により P 因子が異なる。或る場合、例へばベンゼン誘導體の一連の溶媒の場合には、P のみが反應速度の相違の原因の如く思はれるが、一般には E も同時に異つてゐる。(2) P のみの異なる場合は反應速度は略溶媒の雙極子能率に比例する。尚、(3) E—log k 曲線は一定の型を取るものでなく、E は活性溶媒では略一定であるが四鹽化炭素の如き不活性な溶媒では急に大になる傾向にあるに過ぎない。かゝる結論を彼等は次の如く説明

い。然るに全くこの関係の逆になる事がある。それはアルコールの無水醋酸によるアセチル化反応の場合であり、最初 Menshutkin^{35a)} が isobutyl 及び isopropyl alcohol につき行つた。最近、Soper & Williams^{42b)} が ethyl alcohol に就き研究し、その結果は第十表の如くである。尚、sulphonium salt の分解反応もこの場合に属す。

第 十 表

溶 媒	acetic anhydride +ethyl alcohol k (50°C)	triethylamine +ethyl iodide k (100°C)	比 凝 聚 力*		$\mu \times 10^{15}$
			$\frac{S}{\sqrt{V}}$	$\frac{L}{V}$	
hexane C_6H_{14}	0.0119	0.0003	9.45	243.3	0
heptane C_7H_{16}	0.0126	—	—	239.4	0
carbon tetrachloride CCl_4	0.0113	—	13.61	310.0	0
chlorobenzene C_6H_5Cl	0.00533	0.0827	14.68	360.8	1.5
benzene C_6H_6	0.00462	0.0239	15.29	275.0	0
chloroform $CHCl_3$	0.00404	—	15.50	361.1	0.95
anisole $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$	0.00293	0.150	14.84	340.0	0.8
nitrobenzene $C_6H_5NO_2$	0.00245	0.830	17.17	400.3	3.9

* 即ち比内部壓力 (Hildebrand), S: 全表面エネルギー, L: 蒸發潜熱, V: モル容積

これに對する Soper⁴²⁾ 一派の説明は次の如くである。溶媒の作用は、(1) 反應中間に出來ると考へる複合物〔第 I 章 C〕が反應物質又は生成物に分解する際に溶媒と親和力 (affinity) の大なる方へ多く進ましめる。又、(2) 反應物質が中間複合物を作る際に助成するか、或ひは妨害すると假定する。一般に凝聚力 (cohesion) 即ち内部壓力 (internal pressure) の近いもの程親和力が大であるから、溶媒の凝聚力に類似してゐるのが反應物質なれば反應は遅く、それが反應生成物なれば反應は速くなる。従つて次の如く云へる。(a) 反應生成物が反應物質よりも大なる凝聚力を有する如き反應に於ては、凝聚力の高い溶媒により反應は促進される。逆に、(b) 反應物質の方が高き凝聚力を有する場合は、凝聚力の高い溶媒によつては反應は遅らされる。反應物質と生成物が同様な凝聚力を有する場合は溶媒の影響は比較的少ない。之により第十表の一見逆な關係がよく説明出来る。即ちアルコールのアセチル化の如き反應は (b) の場合に属し、第四アンモニウム鹽生成反應は (a) の場合に属する。尚、凝聚力と極性 (polarity) は平行的關係にあるから、結局溶媒の極性の問題である。即ち、有極性溶媒は無極性溶媒に比べて有極性分子の生成に都合がよい。

この事はイオンを含む反應に於ては媒質のイオン強度 (ionic strength) の問題である^{42c)}。イオン強度の大なる媒質に於ては電荷の大なるイオンの生成に都合がよい。即ち、 $A^+ + B^+ \rightarrow X^{++} \rightarrow C^+ + D^+$ よりも $\rightarrow C^{++} + D$ の方がよい。Persulphate ion による沃化物の酸化 ($S_2O_8^{--} + I^- \rightarrow S_2O_8^{--} + I$) 及び bromoacetate と thiosulphate の反應 ($S_2O_3^{--} + BrCH_2COO^- \rightarrow X^{--} \rightarrow S_2O_3CH_2COO^- + Br^-$) をイオン強度 $\mu = 0.001 \sim 0.025$ の範囲に付き實驗した。 $\log k \sim \sqrt{\mu}$ 關係を見るにその直線の傾斜は前者の反應の方が大にて、上の説に支持する。又 Hughes & Ingold⁴³⁾ もイオンの生成又は除去のある種々の有機反應に關する實驗結果より同様な結論を得てゐる。

他の例は trichloroacetate の分解 [$CCl_3COOH \rightarrow ClHCl_2 + CO_2$] である⁴⁴⁾。反應速度は trichloro-

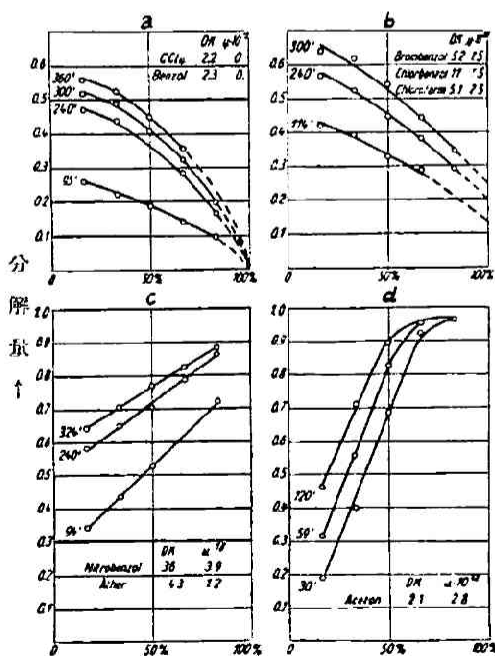
loroacetate ion の濃度に關し一次式に従ふもので、 $\text{CCl}_3\text{COO}' \rightarrow \text{CCl}_3' + \text{CO}_2$ にて CCl_3' イオンが直ちに溶媒と作用して chloroform を生ずると考へられる。その Na, Ba 及び anilinium 鹽に就き水, ethyl alcohol 及び aniline 中で反應速度が測定されたるに、この順に早くなる。Chloroform を生成物と考へれば、明らかにそれは $\text{CCl}_3\text{COO}'$ イオンより極性は小である事より説明がつく。然し、trichloroacetic acid は水中で分解するが他の多くの溶媒で分解せぬ事は興味がある。

Moelwyn-Hughes & Hinshelwood^{19b)} は 2,4,6-trinitrobenzoic acid の trinitrobenzene と CO_2 への分解反應を水, acetophenone, nitrobenzene, anisole 及び toluene 中にて研究したるに、反應速度はこの順に減少した。この酸は反應生成物より極性が大と考へられるから、Soper の説によると水中より無極性の toluene の方が速い筈であるに實際は逆である。分子會合が影響するのであらう。

C) 立 體 構 造

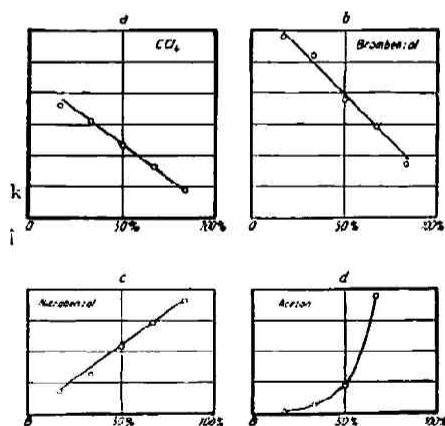
反應速度に對する溶媒の影響はその物理的性質即ち透電恒數と雙極子能率(即ち極性)等が關係する如くである。即ち、若し分解の第一階段が電離又は解離を伴ふものなら、反應速度の相違に對する本質的原因として解離を決定する媒質の透電恒數が考へられる。又、イオン反應と考へられる反應では反應に直接關與しない分子の雙極子能率も考慮すべきである。若し第一段として溶媒分子との複合物の生成があるならやはりその雙極子能率が關係する。又、反應生成物の溶媒に對する溶解度を重要視するなら透電恒數が決定的な意味を有する様になる。この他溶媒により影響される互變異性體(分子の立體構造)の割合の變化も反應速度に影響を及ぼすと考へられる。

Lüttger¹⁵⁾ は sodium methylate による $\alpha\beta$ -diphenyl- $\alpha\beta$ -tribromoethane より HBr 分子の除



第五圖

(各記載時間に於ける分解量と混合溶媒の比を示す。但し最上に記載した溶媒に付ての曲線にて、他も同様) に他の溶媒の附加により反應速度は減少し、すべての methanol が除かれたとすれば殆んど零



第六圖

去の反應速度を室温にて測定した。二分子反應にて、生成物は cis- 及び trans-dibromostilbene を 1:2 の割合に生じ、その比は溶媒により餘り變らない。溶媒として methanol に種々のものを加へた混合溶媒を用いた。その結果は第五圖の如くにて、三つの場合を生ずる。(1)a. の如く methanol

となる。(2) b. の如くやはり減少するが、その速度は同一程度である。(3) c. d. の如く増大する。速度恒数と溶媒の割合は第六圖の如く直線關係にある。但し acetone のみ例外で

第 十 一 表

溶 媒	D.K.	$\mu \times 10^{18}$	120 min. の分解量
methanol	35	1.7	0.392
acetone	21	2.8	0.464
acetophenone	18	2.9	0.125
benzophenone	13	2.9	0.036
diethylether	4.4	1.2	0.506
anisole	4.4	1.2	0.374
phenetol	4.2	1.3	0.380

りであつた。然しその速さは溶媒の性質とは無關係の様である。又、前述の五酸化窒素の一分子分解[第三表]及びビネンの異性化[第四表]を見るも何ら溶媒の性質と反應速度の間には關係が見出されぬ。

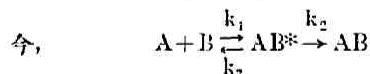
以上實驗結果を綜合するに、反應速度に對する溶媒の影響はその透電恒数とか雙極子能率(極性)等の物理的性質と關聯するらしいが、定量的關係はまだ得られてゐぬ。且つ全然それらと關係なく他の因子を考へねばならぬ場合もあり甚だ複雑である。

〔VI〕 溶媒作用に對する二三の理論的考察

第Ⅱ、Ⅲ章に於て實驗結果に就き論じて來た。本章では最近提出された溶媒作用に對する考へを簡単に紹介する。特別な理論が確立してゐるのではなく、夫々異つた運動論的或ひは熱力學的立場より説明せんとしてゐる。

A) 溶媒分子に依る衝突脫活説 (Hinshelwood)

Hinshelwood⁽⁴⁷⁾ (1936) は三重衝突論 (triple collision theory) を借りて溶媒の作用を説明せんとした。二個の原子は第三體の存在にて結合し得るもので、反應速度はエネルギーの除去により定められる。即 $k = PZe^{-E/RT}$ (5) 式で示すなら、P が衝突により脫活される効率により種々の値を取る。この事は溶液中の複雑な二分子反應にも應用出来るもので、その際のエネルギー除去の主なる因子を溶媒作用が決定するものである。



にて AB^* の定状態を考へると

$$k_1[\text{A}][\text{B}] - k_2 a[\text{M}] - k_3 a = 0$$

茲に a は AB^* の濃度、 $[\text{M}]$ は衝突により AB^* を脫活するものの濃度である。従つて

$$(\text{反應速度}) = k_2 a[\text{M}] = \frac{k_1 k_2 / k_3 [\text{A}][\text{B}][\text{M}]}{1 + \frac{k_2}{k_3} [\text{M}]} \dots \dots \dots (26)$$

にて、若し $\frac{k_2}{k_3} [\text{M}] \gg 1$ ならば $[\text{M}]$, k_2 には無關係となる。溶液反應にては M は溶媒にて $[\text{M}] = \text{const.}$, 且大であるが、それにより脫活される速度は小となるから $\frac{k_2}{k_3} [\text{M}]$ は 1 に比べ非

ある。又、單獨溶媒の場合は第十一表の如くである。これによると溶媒の電透恒数及び雙極子能率と反應速度に對する影響の間には明らかな關係がない。物理的性質と共に溶媒分子の化學的性質及び立體構造にも注意すべきで、溶媒による立體障害を考へてよいと思はれる。

Ziegler⁽⁴⁸⁾ 等は hexaphenyl ethane の分解を十數種の溶媒中で測定したるに、 CCl_4 中で最大で他のものはそれより遅いが少くともその半分餘

常に大と考へる必要はない。尚、二個の衝突分子間のエネルギー交換は雙極子、イオン電荷、及び不飽和結合等の爲めに他に強き力を作用する場合の外は困難と考へられる。

溶媒作用をかける機構によるものとすれば次の5つの事柄が考へられる。(1) P の値は溶媒により大いに異なるだらう。一般に他の機構により E も同時に變るが適當な條件では反應速度の差を P のみに關係せしめ得る。例へば前述〔第Ⅲ章A〕の Grimm 等の實驗がそれを示す。(2) 極性の強い生成物質が出来る場合、エネルギーはそれに強き力を作用し得る分子により除去され易い。従つて前章に述べた如く P と溶媒の雙極子との間に關係があつてよい。(3) 非常に不働性な溶媒では $k_2[M]$ は小さくて、反應物質又は生成物質が脱活の第三體として作用し反應次數が二次より高くなる。例へば benzoylchloride と aniline の反應は benzene 中で二分子であるが、不活性な hexane では自觸作用 (autocatalysis) があり、稀釋效果 (dilution effect) を見ても反應次數は二次より三次に近い。この他 methyl iodide と pyridine の反應は不働性溶媒中で自觸作用があり、benzoylchloride と m-nitroaniline の CCl_4 中の反應は稀釋效果より見ると二次より三次に近い⁴⁹⁾ (4) 壓力の増加は溶媒の衝突數の増加の爲め P を増加する。例へば acetone 中の ethyliodide と pyridine の反應は氣壓を 1 より 8500 にすると P は 約 1000 倍となる⁴⁹⁾。(5) 不活性溶媒に活性な溶媒を加へると反應速度は直線的に増加する。

以上の如き溶媒による脱活作用の考へは理論的に種々の難點があり、單に一つの考へ方に過ぎぬと思ふ。

B) 溶媒和による説明 (Moelwyn-Hughes & Shermann)

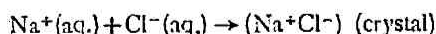
一般に化學反應は化學結合手 (chemical bond) の結合又は切斷の起るものである。Moelwyn-Hughes & Shermann⁵⁰⁾ (1936) はその際の結合手の種類により反應を分類し、夫々に就いて溶媒の影響を論じた。結合手は同極性結合手 (homopolar bond) と異極性結合手 (heteropolar bond) に分けられる。前者は $\text{H}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$ の如く所謂相跨原子價をなす電子對によるものである。後者は電氣的(原子價)引力に基くものであり、この原因となるものはイオン、雙極子及び誘導雙極子 (induced dipole) であり、それらが對をなして起る。イオン-イオン、雙極子-雙極子、誘導雙極子-誘導雙極子、イオン-雙極子、イオン-誘導雙極子及び雙極子-誘導雙極子等 6 個の場合を生じる。

同極性結合のエネルギー關係は、例へば二原子分子では次の Morse 式により表はされる。

$$V(r) = D' \{ e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)} \} \dots \dots \dots (27)$$

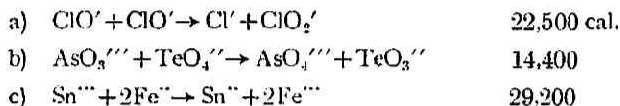
a は恒數、 r_0 は核間の平均距離、 D' は解離エネルギー即ち解離熱と零點エネルギーの和にて結合手の強さを示す。この大きさは溶媒により影響されぬと考へられるから、中性分子の同極性結合手の生成又は切斷の反應では溶媒の影響は殆んどないと考へてよい。その例は N_2O_5 , pinene, ClO_2 の分解〔前述〕、亞硝酸の分解、diazonium halide より窒素の除去等にて、實際溶媒の作用は殆んどない。

イオン-イオン反應は二つの場合がある。第一に、眞のイオン反應にては結合力は單にイオン間のクーロンの力による。例へば



かかるイオン對の形成反應は非常に速かに起るが、即時に起る譯ではない。何となればイオン溶媒和殻 (ionic solvation shells) の一部分の除去を必要とする。若し、かかるイオン溶媒和

エネルギーの和が結晶エネルギーより大であれば、反応は吸熱にてかなりの活性化エネルギーを要する。イオン反応を普通の方法で測定するには 10^{-11} gm mol/liter の濃度で行ふ必要があり困難である。最近 Hartidge & Roughton⁽⁵¹⁾ 等は $10 \sim 0.002$ sec. の半減期の溶液反応速度の巧妙な測定方法を考察し、イオン反応の速度を測定してゐる。又、Halban & Eisner⁽⁵²⁾ は種々の無機及び有機の速かな反応に付き測定し活性化熱として $12,000 \sim 15,000$ cal. を得てをり、上述の考へを支持する。第二に、簡単な同種のイオン間の反応は次の如きものである。



今、透電恒数 D なる媒質中で z_{Ae} と z_{Be} なる同種イオンを r_0 の處に近づけるに要するエネルギーは

$$\epsilon = \frac{z_A z_B e^2}{D r_0} = 329.7 \frac{z_A z_B}{D r_0} \text{ kcal./mol (D in Debye unit } r_0 \text{ in } \text{\AA}) \dots\dots (28)$$

にて、 $z_A = z_B = 2$ 、 $r_0 = 2\text{\AA}$ 、 $D = 80$ (水) とすれば $\epsilon = 8.260$ cal. となる。即ち、活性化熱のかなりの部分がかかるイオン間反撥に用ひられ、それは溶媒の透電恒数に關係する。勿論 (a) (b) は相対原子價結合の切斷がある。(c) はそれがなく電氣的原子價の變化のみで一見検査によい様であるが、最近の研究によるとこの反應は複雑な構造を有するとされてゐる。

次に、雙極子・雙極子の反應に付き見よう。雙極子能率 μ_A, μ_B なる二個の分子を head-on に r なる距離に持ち来すに要するエネルギーは

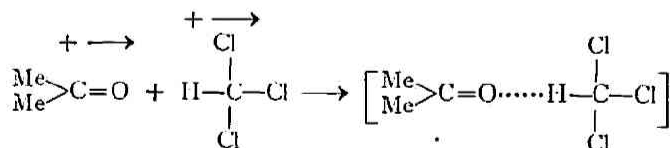
$$\epsilon = \frac{2 \mu_A \mu_B}{D r_0^3} = 28.9 \frac{\mu_A \mu_B}{D r_0^3} \text{ kcal./mol (D in Debye unit, } r_0 \text{ in } \text{\AA}) \dots (29)$$

にて、一般に $\mu=0.2\sim 3$, $r_0=1\sim 4\text{\AA}$, $D=2\sim 80$ とすれば $\varepsilon=200\sim 15,000$ cal/mol となる.

この相互の静電氣的位位置エネルギーがかかる分子の生成熱 Q に等しいと考へる。即ち

$$Q = \frac{2\mu_A k_B}{D r_0^3} \dots\dots\dots (30)$$

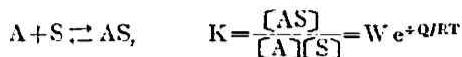
今, acetone と chloroform の混合物を見るに, その蒸気壓, 粘度, 相互溶解度等は各々の混合比と直線的關係にあるものでなく兩者の間に出來た複合物の爲に偏異する. 混合溶媒内の反應速度に就いても同様である. 従つて逆にそれらの値より複合物と各成分間の平衡恒數を知り, van't Hoff 關係式より複合物の反應熱が出せる.



に就きかくして出した値は $Q=4,700$ cal. であり, $\mu_{\text{COMe}_2}=2.75$, $\mu_{\text{CHCl}_3}=1.05$ と共に (30) 式に入れると $r_0=1.0\text{\AA}$ となる. Ethyl ether と chloroform との場合は熱量分析により $Q=6,700$ にて, $\mu_{\text{Et}_2\text{O}}=1.32$, $\mu_{\text{CHCl}_3}=1.05$ 及び $D=5.58$ (50% ether + 50% chloroform) を入れ $r_0=1.05\text{\AA}$ となる. これらの値は多くの有機化合物の H—O 距離とよく一致するもので上述の考の正しい事を示す.

扱、二分子反応 $A+B \rightarrow AB$ に於て反応物質が雙極子ならば溶媒との相互作用により機構

が複雑となる。例へば A が溶媒 S と複合物 AS を作るとする。（化合でなくとも雙極子會合である。）



これと B と衝突して反應するとすれば

$$(\text{反應速度}) = k_{\text{obs}} [A][B] = k_2 [AS][B] = k_2 K [S][A][B]$$

$$\therefore k_{\text{obs}} = k_2 K [S]$$

茲で k_2 に (4) 式を用ひれば見掛けの活性化熱 E' は

$$E' = E - Q.$$

$$\text{依つて} \quad k = \sigma_{12}^2 \left\{ 8 \pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}} \exp \left(- \frac{E' + 2N \mu_A \mu_B / D r_0^3}{RT} \right) \dots \dots \dots (31)$$

となる。従つて透電恒数の大なる溶媒の方が反應は速かにて、同一な透電恒数では溶媒分子の雙極子能率に反比例する事となる。前章の Menshutkin 型反應に就き得られた結果と一致する。尚、上式より反應熱 Q の値が反應速度より出る事となる。その値と他の方法にて求めた反應熱の値を比較する事は興味がある。同一反應に就いて適當な例がないのが類似した反應に就いて比べるに大體一致する事となつた。（尚、所謂緩慢反應もかくの如く活性化熱に補正を加へるなれば普通の速さとなると述べてゐる）。

イオン (ze) と雙極子 (μ) 間のエネルギーは次の如くである。

$$\varepsilon = \frac{ze\mu}{Dr_0^2} = 70.3 \frac{ZM}{Dr_0^2} \text{ kcal./mol} \dots \dots \dots (32)$$

水溶液に於ては總べてのイオンは水和されてをり、その靜電氣的引力はそのイオンの電荷と水の雙極子能率によるものである。かゝる水和（溶媒和）の現象は水のみに限るものでなく雙極子能率を有する溶媒の一般性質である。各イオンはすべての溶媒分子より (32) 式による力を受けてゐるもので、(イオン) $\cdot n$ (溶媒) の n は統計的な値を有する。而してかゝる大きい溶媒和エネルギーの爲イオンとの反應は氣相よりも溶液中にて遅いと考へられる。

一般に、イオンや雙極子を有する分子は他の分子に雙極子を誘導し所謂誘導雙極子を生ずるから無極性溶媒と云ふ言葉は無意味となる。例へば CCl_4 では四つの雙極子が對稱をなしてゐるので全體として極性がないので、不働性ガス原子の如く眞に無極とは云へぬ。従つて反應物質が雙極子能率を有する Menshutkin 型反應では CCl_4 , hexane, benzene 等の溶媒も全く不活性とは云へぬ。一方、 CCl_4 中の ClO_2 ではかゝる影響がないから分解反應の機構は氣相と同一である。尚、誘導雙極子の値は永久雙極子より小であるが、今イオン (e) と分極率 (polarisability) α なる分子間のエネルギーを見るに ($D=1$)

$$\varepsilon = \frac{ae^2}{2r_0^4} = 164.9 \frac{\alpha}{r_0^4} \text{ kcal./mol} \dots \dots \dots (33)$$

である。

要するに、この説は反應物質と溶媒との中間反應の機構を考へる。即ち溶媒和現象に要する種々の靜電氣的エネルギーを考へそれは溶媒の透電恒数及び雙極子能率等に關係するものである。且つそれが反應の活性化エネルギーの一部をなすとして、反應速度と溶媒の性質（透電恒数、雙極子能率）との關係を説明せんとする。

溶媒和エネルギーの實測値の一例として Bernoulli⁽³³⁾ 等の結果につき附言してをく。彼等は

ethylene bromide を苛性曹達アルコール溶液により鹼化して vinyl bromide を得る反應 $[\text{BrCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaBr} + \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{Br} + \text{H}_2\text{O}]$ を研究した。溶液に水を加へる事により反應速度は次第に減少し、しかも水の量としてモル比 (N_1) を取る時、それは二分子反應速度恒數と直線的關係にあるを見出した。これを説明するに水和によるとなし、更に (a) 反應物質は溶媒により活性化と溶媒和を受け (b) 水和されずに活性化された分子のみが反應すると假定し、理論的に

$$k = k_m (1 - e^{-\frac{S}{RT}} N_1) e^{-E/RT} \quad \dots\dots\dots (34)$$

なる關係式を得た。茲に k_m は溶媒和(水和)されない時の最大反應速度、 S は溶媒和(水和)熱である。而して、實驗結果を代入して $S = -43 \text{ cal.}$ を得てゐる。

C) 活動度係數による説明

第1章 (I) で述べた如く氣液兩相での反應速度の比は反應物質と活性複合物との活動度係數 (a) の比で表はされる。a は或る物質の氣相と溶液間の分配係數に等しく、即ち $a = \frac{C_{\text{gas}}}{C_{\text{soln}}}$ である。一方溶解度 (s) は Henry 法則により $s = \frac{C_{\text{soln}}}{C_{\text{gas}}}$ なれば、a は $\frac{1}{s}$ に比例する。従つて (25) 式は

$$\frac{k_{\text{soln}}}{k_{\text{gas}}} = \frac{s^*}{s_1 \dots s_n} \quad \dots\dots\dots (35)$$

となる。Horiuchi⁽³⁴⁾ は $s = \gamma e^{S/RT}$, S は溶解熱にて、係數 γ は 10^{-2} 程度であるとしてゐる。二分子反應 ($A + B \rightarrow AB^* \rightarrow$) では、 $\gamma_A \sim \gamma_B \sim \gamma_{AB^*} \sim 10^{-2}$ にて、且つ E は兩相にて等しいとす

第十二表

物 質	Z gas
He	6×10^9
Ar	6×10^9
Ne	4×10^9
NO	1×10^{10}
benzene	2×10^{10}
acetone	2×10^{10}
methyl propyl ether	2×10^{10}

第十三表

反 應	溶 媒	Z (obs.)
malonic acid	H ₂ O	10^{11}
dimethyl malonic acid	"	10^{13}
me-o-oxalic acid	"	10^{13}
triethyl benzoic acid	"	10^{13}
"	PhNO ₂	10^{14}
"	PhCH ₃	10^{12}
trichloroacetic acid	PhNH ₂	10^{14}
camphor carboxylic acid	PhCOMe	10^{13}
m-toluene diazonium chloride	H ₂ O	10^{13}
o- " "	"	10^{13}
p- " "	"	10^{14}

れば衝突數の比は $\frac{Z_{\text{soln}}}{Z_{\text{gas}}} = \frac{S_{AB^*}}{S_A S_B} = 10^{-2}$ となる。實際氣相中の衝突數は第十二表の如く $3 \times 10^9 \sim 2 \times 10^{10}$ であるが、溶液内の多くの反應のそれは $10^{11} \sim 10^{12}$ (Moelwyn-Hughes⁽³¹⁾ p. 79 Table 2 参照) であり、その比は略 1:100 である^(7,35)。一分子反應では溶質と溶媒分子の衝突を考へ ($A + S \rightarrow AS \rightarrow$) $\frac{Z_{\text{soln}}}{Z_{\text{gas}}} = \frac{S_{AS}}{S_A S_S}$, $s_s = \beta e^{S/RT}$ にて溶媒の蒸氣壓曲線より $\beta \sim 10^{-3}$ である。

従つて $\frac{Z_{\text{soln}}}{Z_{\text{gas}}} = 10^{-3}$ となる。實際第十三表の如く溶液内では 10^{13} に近い⁽⁷⁾。

扱, 種々の溶媒の反應速度に對する影響を見るには, 夫々に於ける $\frac{\alpha_1 \cdots \alpha_n}{\alpha^*}$ 即ち $\frac{s^*}{s_1 \cdots s_n}$ を比べればよい. 溶解度の研究よりして, 溶質と溶媒との内部壓力即ち凝聚力が略同一なる場合は溶解度は正常であるが, 異なる場合は溶解度が低い事が解つてゐる. これを用ひて溶媒の凝聚力が反應物質と同一であり, 活性複合物と異なる場合は $\frac{s_A s_B}{s^*}$ は小となり反應は遅く, 反對の場合は早い⁽⁶⁰⁾. 而して一般に活性複合物の性質が反應生成物と類似してゐる事 [494頁参照]を考へると曩に Soper の得た經驗的法則に理論的根拠を與へる事となる.

又, α について Langmuir は Trouton 法則より出した式を更に變形して次の式で表はした.⁽⁶¹⁾

$$\alpha = \beta T^{\frac{1}{2}} e^{-\Delta L/RT} \dots \dots \dots (36)$$

β はある恒數にて溶質が會合せず又は溶媒と結合せぬ場合は 5.0 (水やアンモニアでは約30)であり, ΔL は溶質の蒸發潜熱である. 従つて

$$\frac{k_{soln}}{k_{gas}} = \frac{\beta_1 \cdots \beta_n}{\beta^*} e^{-(\Sigma \Delta L_i - \Delta L^*)} \dots \dots \dots (37)$$

若し反應物質と活性複合物(即ち反應生成物)との溶解度の差が内部壓力にのみ原因するものなれば, それは(36)式の β は一定にて ΔL の異なる事を意味し, 従つて種々の溶媒に於いて P は一定にて反應速度の差は見掛けの活性化エネルギー (E) に原因する. 内部壓力の差の外に溶媒との化合物生成, 會合又は極性の差等の他の因子が原因するなら, E と共に P も異なる. 尚溶質と溶媒との極性の差は ΔL の減少を, 化合物生成又は會合はその増加をもたらす. 實際の影響は反應物質と活性複合物とに對する夫々の變化の和による. 例へば若し反應物質と溶媒との化合物生成が起り活性複合物と溶媒との間に起らないなら, 見掛けの即ち測定された E は減少し反應速度は遅くなる. 勿論活性複合物も通常分子(反應物質)も理想溶液を作るなれば α 因子はなくなる.

D) 活性化エントロピーによる説明 (Polanyi)

最近, Polanyi⁽⁵⁷⁾ (1937)は彼の轉移狀態法の理論より次の如く述べた. 第1章(D)の終りに述べた如く衝突因子は $PZ = \frac{1}{2} e^{AS^*/R} \cdot v$ (24') 式で表される. 先づ氣液兩相にてこの因子を比べて見る. 例へば, $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ の反應に於て氣相中に於ける全反應系のエントロピー變化を ΔS , 溶液中のそれを $\Delta S'$ とすれば, $\Delta S' = \Delta S + s_{C_2H_4} + s_{H_2} - s_{C_2H_6}$ 茲に $s_{C_2H_4}$, s_{H_2} 及び $s_{C_2H_6}$ は夫々の溶液のエントロピー (entropy of solution) にて, CCl_4 中での測定値⁽⁶¹⁾ を入れると $\Delta S'$ は ΔS より約7.4 units 大となる. $\Delta S^* - \Delta S$ は溫度一定ならば溶媒の存否にかゝらず一定なれば(説明略), 溶液中の ΔS^* は $\Delta S' - \Delta S = 7.4$ だけ増加せねばならぬ. これは衝突因子にして30倍の増加となる. 依つて溶媒の存在は活性化エネルギー (E) の變化を考へなくとも反應の確率を増加する. 一般に $A + B = AB$ にて, A , B 及び 轉移狀態の溶液のエントロピーを s_A , s_B 及 s^* とすれば, $s_A + s_B - s^*$ の和が上述の如く正なれば氣相より溶液中の衝突因子の方が大である. 前節の如く多くの場合はこれに屬す.

次に, 種々の溶媒に於ける反應の衝突因子と活性化エネルギーとの關係を見る. 一つの溶質の種々の溶媒に於ける溶液のエントロピーは溶解熱と共に直線的に減少する. 同一溶媒中の種々の溶質に就いても同様である. 従つて種々の溶媒中の反應にて活性化熱が小になるに従ひ衝突

因子 (PZ 即ち A) も小となると考へられる。

E) 内部容積効果と溶媒和効果 (Ogg & Rice)

Ogg & Rice⁵⁶⁾ (1937) も $k = Ae^{-E/RT}$ の A 及び E に及ぼす溶媒の影響に就いて論じてゐる。一般に活性複合物に拘束を與へる場合 A を減少し、反應物質に拘束を與へる場合 A を増大する¹¹⁾。而して溶媒の作用を内部容積効果 (internal volume effect) と溶媒和効果 (solvation effect) に分けて考へてゐる。

先づ、前者により溶質分子は溶媒分子の邪魔を受け自由に動けぬ爲、それは並進運動と廻轉運動に影響を受ける。二次以上の反應では衝突數が増加し、従つて A を増す。廻轉運動への影響はそれが反應物質と活性複合物と何れにより多いかにより A の増減兩様に作用する。又、反應中に内部容積に變化があると E が變化する。而して A の増加は二次反應の衝突數より考へると20倍、廻轉エントロピーよりすると100~500倍となる。

溶媒和は溶媒溶質兩分子の自由度即ちエントロピーを低下する。勿論、溶媒和が起るには溶媒和状態のエネルギーが、溶媒和しない状態のエネルギーよりも低い事を要する。而して反應物質の溶媒和は A を増加し、E を増加し、k を減少さす。(E の増加が A の増加以上に作用する)。* 逆に、活性複合物の溶媒和は A 及び E を減少し、従つて k が増加する。一つの反應の速度を種々の溶媒中で比較する事は、内部容積効果は等しいと見做し得るから溶媒和の影響が見られる。

* * * * *

要するに、實驗結果より見れば四鹽化炭素の如き不働性溶媒中での反應は氣相中の場合と略同一である。他の溶媒は多少反應速度を促進若しくは遅延せしめ、その影響度はそれら溶媒の極性等に關係するらしいが未だ適確なる結論には達してなく、今後の研究に待つべきである。理論的殊に熱力學的理論よりすれば、溶液内の分子衝突數は氣相のその数十乃至數百倍となり、衝突因子が増加する事になる。溶媒和の現象は主として活性化熱を變化せしめると云へる。最近、反應速度が熱力學的に論じられてゐるが、溶解度等の問題と共に溶液内反應の理論に今後の發展を與へる事を望む。

(昭和十二年十月)

文 献

- 1) Moelwyn-Hughes E. A., "Kinetics of Reactions in Solution" (Oxford 1933).
- 2) Glasstone S., "Recent Advances in General Chemistry" (London 1936), VII. The Mechanism of Reactions in Solution.
- 3) a) Moelwyn-Hughes E. A., *Chem. Rev.*, 10, 241-264 (1932); b) *Acta Physicochim. U.R.S.S.*, 4, 173-224 (1936).
- 4) Bradley R. S., *J. Chem. Soc.*, 1910-17 (1934); 松山 本誌 9, [抄] 26 (1935).
- 5) Ölander A., *Z. physik. Chem. [A]*, 144, 118-133 (1929).
- 6) a) Brönsted J. N., *Z. physik. Chem.*, 115, 337-365 (1929); b) Bjerrum N., *ibid.*, 118, 251-54 (1925); c) Michaelis L. u. Menten M. L., *Biochem. Z.*, 49, 333-360 (1913).
- 7) Eyring H., *J. Chem. Phys.*, 3, 107-115 (1935), *Chem. Rev.*, 17, 65-77 (1935).
- 8) Evans M. G. & Polanyi M., *Trans. Farad. Soc.*, 875-894 (1935); 守谷 本誌, 10, 99-109 (1936) [組].
- 9) Wynne-Jones K. & Eyring H., *J. Chem. Phys.*, 3, 492-502 (1935).
- 10) Soper F. G., *J. Chem. Soc.*, 1393-95 (1935).
- 11) Rice O. K. & Gershinowitz H., *J. Chem. Phys.*, 2, 853-866 (1934), 3, 482-89 (1935).
- 12) a) Daniels F. & Johnston F. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 53-71 (1921); a) White E.

- C. & Tolman R. C., *ibid.*, 47, 1240-255 (1925).
- 13) Lueck R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 757-769 (1922).
- 14) a) Eyring H. & Daniels F., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1473-486 (1930); b) *ibid.*, 52, 1486-492 (1930); c) Daniels F., *Chem. Rev.*, 17, 78-88 (1935).
- 15) Conant J. B. & Carlson G. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 3464-69 (1929).
- 16) Smith D. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 49, 43-50 (1927).
- 17) a) Hinshelwood C. N. & Prichard C. R., *J. Chem. Soc.*, 123, 2730-38 (1923); b) Hinshelwood C. N. & Hughes J., *ibid.*, 125, 1841-47 (1924).
- 18) a) Bodenstein N. u. Schumacher H. J., *Z. physik. Chem.* [B], 5, 233-36 (1929); b) Beaver J. J. u. Steiger G., *ibid.*, 12, 93-108 (1931).
- 19) a) Moelwyn-Hughes E. A. & Hinshelwood C. N., *Proc. Roy. Soc. [A]*, 131, 177-186 (1931); b) *ibid.*, 186-196.
- 20) Arnold C. B. & Kistiakowsky G. B., *J. Chem. Phys.*, 1, 166-69 (1933).
- 21) Polissar M. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 956-965 (1930).
- 22) Griffith R. O. & Mc Keown A., *J. Chem. Soc.*, 127, 2086-096 (1925), 129, 3153-166 (1926).
- 23) a) Wolf O. R. & Tolman R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, [A], 49, 1183, 1202, 1650 (1927); b) Riesenfeld E. H. u. Bohnhotzer W., *Z. physik. Chem.* [A], 130, 241-276 (1927).
- 24) Bowen E. J., Moelwyn-Hughes E. A. & Hinshelwood C. N., *Proc. Roy. Soc. [A]*, 134, 211-223 (1932).
- 25) Bodenstein M., Padelt E. u. Schumacher H., *Z. physik. Chem.* [B], 5, 209-232 (1929).
- 26) a) Trautz M. u. Schleier H., *Z. anorg. Chem.*, 136, 1-17 (1924); b) Trautz M. u. Gerwig W., *ibid.*, 146, 1-41 (1925).
- 27) Moelwyn-Hughes E. A. & Hinshelwood C. N., *J. Chem. Soc.*, 230-240 (1932).
- 28) Thompson H. W., Kearton C. F. & Lamb S. A., *J. Chem. Soc.*, 1033-37 (1935).
- 29) Moelwyn-Hughes E. A. & Rolf A. C., *J. Chem. Soc.*, 241-46 (1932).
- 30) Griffith R. O. & Mc Keown A., "Photoprocess in Gaseous and Liquid Systems" (Longmann, 1929).
- 31) Dickinson R. G., *Chem. Rev.*, 17, 413-424 (1935).
- 32) Franck J. & Rabinowitch E., *Trans. Farad. Soc.*, 30, 120-131 (1934), 田村, 本誌, 8, [抄] 14.
- 33) Rabinowitch E. & Wood W. C., *Trans. Farad. Soc.*, 52, 1381-87 (1936), 水渡, 本誌, 10, 360 [抄].
- 34) Rollefson G. K. & Libby W. F., *J. Chem. Phys.*, 5, 569-571 (1937), 水渡, 本誌, 11, 435 [抄].
- 35) a) Menshutkin N., *Z. physik. Chem.*, 1, 611-630 (1887); b) *ibid.*, 41-57 (1890).
- 36) a) Cox H. E., *J. Chem. Soc.*, 119, 142-158 (1921); b) Hawkins J. A., *ibid.*, 121, 1170-76 (1922); c) Essex H. & Gelormini O., *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 882-894 (1926).
- 37) Grimm H. G., Ruf H. u. Wolff H., *Z. physik. Chem.* [B], 13, 301-315 (1931).
- 38) Kerr R. N., *J. Chem. Soc.*, 239-242 (1929).
- 39) Williams E. G. & Hinshelwood C. N., *J. Chem. Soc.*, 1079-1084 (1934).
- 40) Pickles N. J. T. & Hinshelwood C. N., *J. Chem. Soc.*, 1253-57 (1936), 水渡, 本誌, 11, 56 (1937) [抄].
- 41) Hinshelwood C. N. & Legard A. R., *J. Chem. Soc.*, 587-596 (1935), 前谷, 本誌, 9, [抄] 75.
- 42) a) Richardson M. & Soper F. G., *J. Chem. Soc.*, 1873-884 (1929); b) Soper F. G. & Williams E., *ibid.*, 2297-2303 (1931); c) Soper F. G. & Williams E., *Proc. Roy. Soc. [A]*, 140, 59-70 (1933); d) Roberts R. E. & Soper F. G., *ibid.*, 140, 71-78 (1933); e) Jones I. & Soper F. G., *ibid.*, 144, 643-655 (1934).
- 43) Hughes E. O. & Ingold C. K., *J. Chem. Soc.*, 244-258 (1935).
- 44) Verhoek F. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 571-79 (1934).
- 45) Lüttger H., *Z. Electrochem.*, 40, 499-501 (1934).
- 46) Ziegler K., Orth Ph. u. Weber K., *Ann.*, 504, 131-161 (1933).
- 47) Hinshelwood C. N., *Trans. Farad. Soc.*, 32, 970-72 (1936).
- 48) Grant G. H. & Hinshelwood C. N., *J. Chem. Soc.*, 1351-57 (1933).
- 49) Gibson R. O., Fowcett E. W. & Perin M. W., *Proc. Roy. Soc. [A]*, 150, 223-240 (1935), 渡邊, 本誌, 11, 422-433 [紹].
- 50) Moelwyn-Hughes E. A. & Schermann A., *J. Chem. Soc.*, 101-110 (1936).
- 51) Roughton F. J. W. & Millikan G. A., *Proc. Roy. Soc. [A]*, 115, 258-292 (1936), 水渡, 本誌, 10, 208 [抄].
- 52) Hallan H. v. u. Eisner H., *Helv.*, 18, 724-733 (1935).
- 53) a) Bernoulli A. L. u. Kampli W., *Helv.*, 16, 1187-1200 (1933); b) Bernoulli A. L., Kasper J., *ibid.*, 20, 462-68 (1937), 水渡, 本誌, 11, 433 [抄].
- 54) Horiuchi J., *Z. Electrochem.*, 39, 20-24 (1933).
- 55) Moelwyn-Hughes E. A., *Trans. Farad. Soc.*, 32, 1725-738 (1936).
- 56) Glasstone S., *J. Chem. Soc.*, 723-24 (1936).
- 57) Polanyi E., *J. Chem. Soc.*, 629-635 (1937), 李, 本誌, 11, 342 [抄].
- 58) Ogg R. A. & Rice O. K., *J. Chem. Phys.*, 5, 140-43 (1937), 八木, 本誌, 11, 152 [抄].